

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-503193

(P2003-503193A)

(43) 公表日 平成15年1月28日 (2003.1.28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

B 0 1 J 38/00

B 0 1 J 38/00

Z 4 G 0 6 9

27/199

27/199

Z 4 H 0 2 9

27/28

27/28

M

38/12

38/12

C

C 1 0 G 45/04

C 1 0 G 45/04

B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2001-507575(P2001-507575)

(86) (22) 出願日 平成12年6月29日 (2000.6.29)

(85) 翻訳文提出日 平成14年1月7日 (2002.1.7)

(86) 国際出願番号 P C T / E P 0 0 / 0 6 0 4 9

(87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 0 2 0 9 1

(87) 国際公開日 平成13年1月11日 (2001.1.11)

(31) 優先権主張番号 9 9 2 0 2 1 9 3 . 1

(32) 優先日 平成11年7月5日 (1999.7.5)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(31) 優先権主張番号 6 0 / 1 4 2 , 6 3 2

(32) 優先日 平成11年7月6日 (1999.7.6)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノ
ートシャップ

Akzo Nobel N. V.

オランダ国, 6824 ベーエム アンヘム,
フェルベルウェヒ 76(71) 出願人 日本ケッチェン株式会社
東京都港区芝1丁目5番9号(72) 発明者 エイスボウツ, ソンヤ
オランダ国, 5253 ビーイー ニュークイ
ク, ゴウデンレゲンストラート 1

(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 添加剤含有触媒を再生する方法

(57) 【要約】

本発明は、500℃の上限触媒温度で触媒を酸素含有ガスと接触させることにより触媒再生する工程を含む、使用された、添加剤に基づく触媒を再生する方法に関する。好ましくは、再生工程中の上限触媒温度が300～500℃、より好ましくは320～475℃、さらにより好ましくは350～425℃である。本発明に係る方法により得られた再生された、添加剤に基づく触媒は、より高い温度で再生された、添加剤に基づく触媒よりも高い活性を有する。さらに、その活性は、添加剤を決して含まない対応する触媒よりも高い。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 500℃の上限触媒温度で触媒を酸素含有ガスと接触させる工程を含む、使用された、添加剤に基づく触媒を再生する方法。

【請求項2】 再生工程中の上限触媒温度が300～500℃、好ましくは320～475℃、より好ましくは350～425℃である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 再生前に、触媒が、100～370℃の温度の気体流によるストリッピングに付される、請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 再生工程が、2工程、すなわち、第一の低温工程および第二の高温工程で行われる、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 第一工程が100～370℃の温度で行われ、第二工程が300～500℃の温度で行われる、請求項4記載の方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項記載の方法によって得られ得る、再生された、添加剤に基づく水素処理触媒。

【請求項7】 高められた温度および圧力で供給原料を請求項6記載の触媒と接触させる、炭化水素供給原料の水素処理法。

(3)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、添加剤に基づく触媒を再生する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

添加剤含有水素処理触媒は公知である。例えば、欧州特許出願0601722は、VIB族金属成分、VIII族金属成分ならびに、少なくとも2個のヒドロキシ基および2～10個の炭素原子を含む化合物の群およびこれらの化合物の（ポリ）エーテルから選択される少なくとも1種の化合物である有機添加剤を含浸させた γ -アルミナ支持体を含む水素処理触媒を記載している。

【0003】

WO96/41848は、上記添加剤が最終の触媒組成物に組み入れられた添加剤含有触媒を製造する方法を記載している。すなわち、水素添加金属成分を焼成によってその形態に導かれる酸化物の形態で含む触媒組成物を特定の添加剤と接触させる。

【0004】

日本特許出願04-166231は、VIB族金属成分、VIII族金属成分および所望によりリン成分を含む含浸溶液を支持体に含浸させる方法によって製造される水素処理触媒を記載している。支持体を200℃より下の温度で乾燥させ、ポリオールと接触させ、次いで200℃より下の温度で再び乾燥させる。日本特許出願04-166233は、実質的に同じ方法で製造されるアルコキシカルボン酸含有触媒を記載している。

【0005】

日本特許出願06-339635は、有機酸、VIB族およびVIII族の水素添加金属成分および好ましくはリン成分を含む含浸溶液を支持体に含浸させる方法によって製造される水素処理触媒を記載している。含浸支持体は200℃より下の温度で乾燥される。乾燥した含浸支持体を有機酸またはポリオールと接触させ、その後、このように処理された支持体を200℃より下の温度で乾燥させる。

(4)

【0006】

日本特許出願06-210182は、3～15重量%のボリア (boria) を含むボリアーアルミナ支持体に基づく添加剤含有触媒を記載している。2000年3月23日に出願された、先に公開されていない欧州特許出願No. 00201039 (Akzo Nobel) は、Nおよびカルボニルを含む有機化合物を含む触媒を記載している。

【0007】

上記文献の添加剤含有触媒は何れも、添加剤を含まない匹敵する触媒と比較して、炭化水素供給原料の水素処理において高められた活性を示す。

【0008】

炭化水素供給原料の水素処理の間、触媒の活性は低下する。これは、特に、触媒表面上での炭素含有析出物（これは一般にコークスと呼ばれる）の蓄積によって引き起こされる。これらの析出物の蓄積は、触媒の活性に有害である。従って、触媒は通常、ある期間の使用の後、コークスを焼き払うことにより再生され、触媒を再使用に適するものにする。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、添加剤含有触媒の場合、再生された触媒のために許容可能な活性を得るためには、特定の再生条件、特に、より低い再生温度が必須であるように思われる。

【0010】

さらに、そして驚いたことに、再生条件の適切な選択により、添加剤を決して含まない匹敵する触媒と比較して、高められた活性をなおも示す触媒が得られるような方法で添加剤に基づく触媒を再生することが実際に可能であることが分かった。これは、触媒の再生後には添加剤の効果が失われるであろうという初期の仮定と反対である。WO96/41848では、次のように述べられている。「これらの触媒は、添加剤を含まない従来の水素処理触媒と比較して改善された水素処理活性を本当に示すが、この改善された活性は、触媒が最初に使用されるときに現れるに過ぎない。コークスの焼き払いによる触媒の再生は、触媒からの添加

(5)

剤の除去を生じ、その結果、活性における改善は、更なる触媒ライフサイクルにおいて失われる。」

【0011】

【課題を解決するための手段】

従って、本発明は、添加剤に基づく触媒を酸素含有気体と接触させる工程を含む、使用された、添加剤に基づく触媒の再生方法に関し、該再生法は、再生法の際の上限触媒温度が高々500℃であるような条件下で行われる。

【0012】

【発明の実施の形態】

本明細書の文脈において、添加剤に基づく触媒とは、使用中または所望により、プレ硫化 (presulphiding) 条件に依存してプレ硫化中にたとえ添加剤が触媒から失われたとしても、使用の前に有機添加剤を含んでいた触媒を意味するものとする。

【0013】

本発明に従って再生されるべき使用された、添加剤に基づく触媒は、何らかの水素処理方法において使用されたものであり得る。本明細書の文脈において、水素処理は、より低い沸騰範囲を有する生成物への何らかの転化を所望により伴って、1以上の水素脱硫、水素脱ニトロ化および水素脱芳香族化が起こるあらゆるプロセスを意味するものとする。(強い)水素脱硫、水素脱ニトロ化または水素脱芳香族化における使用が、添加剤に基づく触媒のために最も一般的である。適する供給原料の例は、直流ガス油、軽質触媒分解ガス油および軽質熱分解ガス油、中質蒸留物、灯油、ナフサ、真空ガス油、重質ガス油、および残油を包含する。

【0014】

反応温度は一般に200～500℃、好ましくは280～430℃である。反応器入口の水素分圧は一般に5～200バール、好ましくは10～150バールである。液体の1時間当たりの空間速度は好ましくは0.1～10体積/体積・時であり、より好ましくは0.5～4体積/体積・時である。H₂/油比は一般に、50～2000Nl/1の範囲であり、好ましくは80～1500Nl/1の範囲である。

(6)

【0015】

原則として、使用された、添加剤に基づく触媒は、VIB族水素添加金属、VII族水素添加金属、および一般に担体を含み、かつ使用される前または場合によってはプレ硫化される前に有機添加剤を含有していた、何らかの使用された水素処理触媒であり得る。

【0016】

VIB族金属としては、モリブデン、タングステンおよびクロムが挙げられ得る。VIII族金属は、ニッケル、コバルト、および鉄を包含する。VIB族金属成分としてのモリブデンおよびVIII族金属成分としてのニッケルおよび／またはコバルトを含む触媒が最も一般的である。触媒は通常、添加剤を含まない触媒の乾燥重量に基づいて計算して、0.1～50重量%の範囲の金属含量を有する。VIB族金属はしばしば、三酸化物として計算して、5～35重量%、好ましくは15～30重量%の量で存在する。VIII族金属はしばしば、一酸化物として計算して、1～10重量%、好ましくは2～7重量%の量で存在する。触媒は、他の成分、例えばリン、ハロゲンおよびホウ素をも含み得る。特に、 P_2O_5 として計算して1～10重量%の量でのリンの存在が好ましい。

【0017】

触媒担体は、慣用の酸化物、例えばアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、シリカーアルミナがその中に分散したアルミナ、シリカでコーティングされたアルミナ、マグネシア、ジルコニア、ボリア (boria)、およびチタニア、ならびにこれらの酸化物の混合物を含み得る。概して、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカーアルミナがその中に分散したアルミナ、またはシリカでコーティングされたアルミナを含む担体が好ましい。特に好ましくは、アルミナまたは25重量%までのシリカを含むアルミナから本質的に成る担体である。この群の中では、遷移アルミナ、例えば η 、 θ または γ -アルミナを含む担体が好ましく、 γ -アルミナ担体が特に好ましい。さらに、触媒は、0～60重量%のゼオライトを含み得る。

【0018】

触媒の孔体積 (N₂吸着によって測定) は一般に、0.25～1ml/gの範囲

(7)

である。比表面積は一般に、 $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET法を使用して測定)の範囲である。一般に、触媒は、 N_2 吸着によって決定されるとき、 $7 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲の中央孔直径を有する。上記の孔サイズ分布および表面積のための数字は、 500°C で1時間触媒を焼成した後に決定される。

【0019】

触媒は好適には、球、ペレット、ビーズ、または押出物の形態である。押出物の適する型の例は、文献に開示されている（特に、米国特許第4028227号を参照）。非常に適するものは、円筒形粒子（中空であってもなくてもよい）ならびに対称および非対称の多葉形粒子（2、3または4葉）である。

【0020】

触媒中に存在する添加剤は、任意の有機添加剤であり得る。本明細書の文脈において、有機添加剤とは、少なくとも1個の炭素原子および少なくとも1個の水素原子を含む添加剤を意味する。好ましい化合物は、少なくとも2個の酸素原子および2～10個の炭素原子を含む化合物の群ならびにこれらの化合物から作られる化合物から選択されるものを包含する。少なくとも2個の酸素含有部分、例えばカルボキシル、カルボニルまたはヒドロキシル部分、および2～10個の炭素原子を含む化合物の群、ならびにこれらの化合物から作られる化合物から選択される有機化合物が好ましい。好適な化合物の例は、クエン酸、酒石酸、蔞酸、マロン酸、リンゴ酸、ブタンジオール、ピルビン酸アルデヒド、グリコール酸アルデヒドおよびアセタルドールを包含する。この時点では、1分子につき少なくとも2個のヒドロキシル基および2～10個の炭素原子を含む化合物の群ならびにこれらの化合物の（ポリ）エーテルから選択される添加剤が好ましい。この群の好適な化合物は、脂肪族アルコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどを包含する。これらの化合物のエーテルは、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、トリブチレングリコール、テトラエチレングリコール、テトラペンチレングリコールを包含する。この範囲は、例えば8000までの分子量を有するポリエチレングリコールなどのポリエーテルを包含するように補外され得る。本発明での使用に適する他

(8)

のエーテルは、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルを包含する。エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールおよび200～600の分子量を有するポリエチレングリコールがこの時点で好ましいと考えられる。

【0021】

1分子につき少なくとも2個のヒドロキシル基および2～10個の炭素原子を含む化合物の別の群は、糖類である。好ましい糖類は、単糖類、例えばグルコースおよびフルクトースを包含する。それらのエーテルは、二糖類、例えばラクトース、マルトースおよびサッカロースを包含する。これらの化合物のポリエーテルは、多糖類を包含する。

【0022】

更なる群の添加剤は、少なくとも1個の共有結合した窒素原子および少なくとも1個のカルボニル部分を含む化合物である。例としては、アミノポリカルボン酸、例えばニトリロー三酢酸およびジエチレンートリアミン五酢酸が挙げられる。この群内では、有機化合物は好ましくは、少なくとも2個の窒素原子および好ましくは少なくとも2個のカルボニル部分を含む。カルボキシル基に少なくとも1個のカルボニル部分が存在するのが更に好ましい。更には、少なくとも1個の窒素原子が少なくとも2個の炭素原子に共有結合しているのが好ましい。好ましい有機化合物は、式(I)を満足する化合物である。

【0023】

【化1】



(I)

ここで、 R_1 、 R_2 、 R_1' および R_2' は独立して、カルボニル、カルボキシル、エステル、エーテル、アミノまたはアミドから選択される1以上の基で所望により置換された10個までの炭素原子を有するアルキル、アルケニルおよびア

(9)

リルから選択される。R₃は、 $-O-$ または $-NR_4-$ によって中断され得る10個までの炭素原子を有するアルキレン基である。R₄は、R₁に関して上記で示したものと同一基から選択される。R₃のアルキレン基は、カルボニル、カルボキシル、エステル、エーテル、アミノまたはアミドから選択される1以上の基で置換され得る。上記したように、式(I)の有機化合物は少なくとも1個のカルボニル部分を含むことが必須である。好ましくは、R₁、R₂、R₁' および R₂' の少なくとも2個が、式 $-R_5-COOX$ (R₅は1~4個の炭素原子を有するアルキレン基であり、Xは水素または他のカチオン、例えばアンモニウム、ナトリウム、カリウムおよび/またはリチウムカチオンである) を有する。Xが多価カチオンである場合、1個のXが2以上の式 $-R_5-COO$ 基に付着し得る。そのような化合物の典型的な例は、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、およびジエレントリアミン五酢酸である。

【0024】

単独の化合物および化合物の組み合わせが添加剤として使用され得る。添加剤含有触媒に存在する添加剤の量は、特定の状況に依存する。添加剤の適切な量は一般に、触媒に存在する水素添加金属1モルにつき0.01~2.5モルの添加剤の範囲にあることが分かった。添加される添加剤の量が少なすぎると、その存在に伴う有利な効果が得られない。他方、非常に多量の添加剤の存在は、その効果を改善しない。

【0025】

使用された、添加剤に基づく触媒組成物に添加剤が組み入れられる方法は、本発明に係る方法には重要でない。添加剤は、水素添加金属成分の混入の前、後、または混入と同時に触媒組成物に組み入れられ得る。例えば、添加剤は、水素添加金属成分が添加される前に担体に添加されることにより、水素添加金属成分より前に触媒組成物に組み入れられ得る。これは、添加剤を、形作られる前の担体物質と混合するか、または形作られた担体物質に添加剤を含浸させることにより行われ得る。

【0026】

(10)

あるいは、添加剤は、水素添加金属成分と同時に触媒組成物に組み入れられ得る。これは、例えば、添加剤および水素添加金属成分を、形作られる前の担体物質と混合するか、または水素添加金属成分および添加剤を含む含浸溶液を担体に含浸させ、続いて、添加剤の少なくとも一部が触媒に保持されるような条件下で乾燥させることにより行われ得る。この後者の方法は、欧州特許出願EP 6 0 1 7 2 2に記載されている。

【0027】

添加剤を水素添加金属成分の後に触媒組成物に組み入れることも可能である。これは、例えば、まず水素添加金属成分を触媒組成物に混入し（例えば、水素添加金属成分を担体物質と混合するか、または担体に水素添加金属成分を含浸させることによる）、所望により次いで乾燥および／または焼成を行い、その後、添加剤を、例えば含浸により組み入れることにより行われ得る。中間の焼成を有する方法は、WO 9 6 / 4 1 8 4 8に記載されている。現在、欧州特許出願EP 0 6 0 1 7 2 2およびWO 9 6 / 4 1 8 4 8に記載された方法によって製造された添加剤含有触媒は、本発明に係る方法における出発物質として使用されるべき使用された、添加剤に基づく触媒のための源として好ましいと考えられる。

【0028】

添加剤の性質およびそれが触媒組成物に混入される方法に応じて、添加剤は、固体形状で、液体形状で、または適する溶媒に溶解されて使用され得る。添加剤が、水に溶解された触媒に組み入れられるのが好ましいと考えられる。

【0029】

使用の前に、添加剤含有水素処理触媒は、所望により、触媒に存在する水素添加金属成分の少なくとも一部が硫化物形態に転化される硫化工程に直接、または水素の存在下での活性化処理後に付されている。適する硫化法は、従来公知である。硫化処理は、触媒を、高められた温度および圧力で硫化水素と、または硫黄元素と、または有機硫黄化合物、例えばポリスルフィドと接触させることにより行われ得る。追加の硫黄化合物が添加されている炭化水素供給原料（強化炭化水素供給原料）と接触させることにより触媒を硫化することも可能である。後者の手順が好ましくあり得る。

(11)

【0030】

本発明に係る再生プロセス

本発明に係る方法の実際の再生工程の前に、触媒上に残っている何らかの供給原料がストリッピングによって除去され得る。ストリッピングは、触媒を溶媒と接触させることにより行われ得る。しかし、触媒を流動ガス流と接触させることが好ましい。ストリッピングは一般に、ストリッピング法に応じて、0～370℃、好ましくは350℃より下の温度で行われる。ストリッピングが流動ガス流中で行われる場合、好ましくは、100～370℃、好ましくは100～350℃の温度で行われる。

【0031】

ストリッピングは、好適には窒素、水蒸気、二酸化炭素および他の成分、例えば希ガスを含み得る不活性ガスを使用して行われ得る。所望ならば、ストリッピングプロセスにおいて空気を使用してもよいが、その場合、酸素の存在下でのコークスおよび硫黄の焼き払いによって引き起こされる過剰な温度上昇を回避するために、空気の量、特に酸素の量が厳密にモニターされるべきである。ストリッピングガス中に空気が存在する場合、温度に依存して、燃焼による何らかのコークスの除去により、触媒からの供給原料の除去が伴われ得る。その場合、実際には、供給原料ストリッピングが再生（の一部）と一緒にされる。空気が使用される場合、酸素の存在下でのコークス燃焼により生じる発熱を前もって処理するために、ストリッピング中に許される上限温度は、空気が使用されない場合よりも低い値に通常設定される。ストリッピング工程中にガス流に存在する酸素の量は一般に、2～21体積％である。本発明は、コークスの燃焼なしに触媒から供給原料が除去される実施態様（「純粋な」ストリッピング）およびコークスの燃焼を伴って触媒から供給原料が除去される実施態様（再生（の一部）と組み合わせられたストリッピング）の両方を包含する。「純粋な」ストリッピングは一般に、酸素の不存在下で行われ、あるいは、酸素が存在する場合は230℃より下の温度で行われる。再生（の一部）と組み合わせられたストリッピングは、酸素の存在下で230℃より上の温度で行われる。

【0032】

(12)

本発明に係る再生プロセスは、再生プロセス中の上限触媒温度が高々500℃であるような条件下で、所望によりストリッピングされた、使用された、添加剤に基づく触媒を酸素含有ガスと接触させることにより行われる。再生工程中の上限触媒温度が高すぎると、本発明の有利な効果が得られない。好ましくは、再生プロセス中の上限触媒温度が高々475℃、より好ましくは高々425℃である。再生プロセス中の上限触媒温度は一般に、少なくとも300℃、好ましくは少なくとも320℃、より好ましくは少なくとも350℃である。選択されるべき上限触媒温度は、再生されるべき触媒の特性およびプロセスの制約によって支配される。原則として、比較的高い上限温度が好ましい。なぜならば、再生時間の短縮を可能にするからである。しかし、上限触媒温度が高すぎると、本発明の所望の効果が得られない。触媒特性に関して、比較的高い金属含量を有する触媒は一般に、比較的低い金属含量を有する触媒より低い上限触媒温度を要求する。

【0033】

なお、本明細書では、与えられた任意の温度は、特に断らない限り、触媒の温度に関する。触媒温度は、当業者に公知の何らかの方法、例えば適切に置かれた熱電対によって決定され得る。

【0034】

本発明の好ましい実施態様では、酸素の存在下での再生工程が2工程で行われる。すなわち、第一の低温工程および第二の高温工程である。

【0035】

第一の低温工程では、触媒を、100～370℃、好ましくは175～370℃の温度で、酸素含有ガスと接触させる。所望ならば、この低温再生工程は、触媒から供給原料をストリッピングするためにも使用され得る。第一の工程における特定の再生温度は、触媒上に存在するコークスの量およびプロセスの制約に応じて選択される。コークスの燃焼が500℃の特定の上限値より上の触媒温度になる発熱を伴わないような値の温度が選択されるように注意すべきである。この工程が酸素含有ガス中で行われることによってストリッピング中に何らかのコークスがすでに除去されているならば、第一の再生工程中の温度は、ストリッピング工程が酸素の不存在下で行われるときよりも高い値で選択され得る。もちろん、プ

(13)

ロセス効率の点からは、より高い温度がいつでも好ましいが、それは、発熱が生じる危険性を高め、触媒温度を特定の上限值より上に上昇させる。

【0036】

第二の高温再生工程では、300～500℃、好ましくは320～475℃、さらにより好ましくは350～425℃の温度で触媒を酸素含有ガスと接触させる。第二工程中の温度は、上記した第一の工程の温度より高く、好ましくは少なくとも10℃だけ、より好ましくは少なくとも20℃だけ高い。

【0037】

適切な温度範囲の決定は、上記の指示を考慮して、当業者の範囲内で十分である。

【0038】

再生工程中使用される酸素含有ガスに存在する酸素の適切な量は、多数のパラメーターによって影響を受ける。第一に、上記したように、触媒温度が選択された値で留まることを確実にするために、酸素の量がモニターされるべきである。どのくらいの量の酸素が適するかは、そのプロセスが行われる方法に依存する。例えば、触媒が再生工程中に比較的薄い層、例えば1～15cm厚さの層に分割されるならば、触媒の温度制御は比較的良好であり、より高い酸素量が許容され得る。同じことが、固定床の代わりに移動床において触媒が再生されるときにも当てはまる。単位重量の触媒につき1時間当たりにより多量の酸素が使用されると、必要な反応時間が短縮されるので、移動床法、好ましくは、適宜1～15cmの床厚さの移動床法で触媒を再生するのが好ましい。本明細書の文脈において、「移動床」とは、触媒が装置と比べて移動するあらゆる方法、例えば沸騰床法、流動法、触媒が装置を通して回転させられる方法および触媒が移動する他の全ての方法などを意味するものとする。

【0039】

なお、ストリップング工程が酸素の存在下で少なくとも行われるならば、ストリップング工程も移動床法、好ましくは、適宜1～15cmの床厚さの移動床法で行うのが、プロセスのより良好な制御にとって好ましくあり得る。移動床法の使用は、触媒と再生ガスとの間のあり得る最良の接触を確実にするので、本発明の

(14)

全再生プロセスを、同じ装置または異なる（種の）装置で移動床において行うのが好ましくあり得る。

【0040】

本発明の再生法は、別個のストリッピング工程および別個の再生工程として上記されており、それは、2つの別個の工程で行われ得る。にもかかわらず、本発明は、種々の工程の間に実質的な区別が無い方法をもカバーすると理解されるべきである。そのような方法では、触媒が、温度が次第に上昇する炉を通して運ばれる。触媒は、室温の炉に入り、ガス流下で300℃より下の温度に次第に加熱されてストリッピングが行われ得る。次いで、触媒温度が更に上昇して低温再生工程ゾーンになり、次いでさらに上昇して高温再生工程ゾーンになる。ここで、少なくとも再生工程は、酸素含有ガスの存在下で行われる。この方法の1つの実施態様では、酸素含有空気流が触媒上を向流的に供給され、その結果、酸素濃度は、高温再生工程が行われる炉の端で高い。酸素は再生において消費されるので、ガス流中の酸素濃度は触媒温度の低下と共に低下する。

【0041】

もちろん、この方法の種々の変形が考えられ、その内の、ストリッピング工程が再生工程から分離された方法が好ましい。なぜならば、それは、ストリッピング工程および再生工程の際の優勢な条件をより独立して調節することを可能にするからである。ガスの組成は、種々の方法、例えば特定の組成を有するガスを装置に種々の時点で注入することにより、調節され得る。

【0042】

再生工程中に使用される酸素含有ガスは、好ましくは、酸素濃度を減少させるために所望により他の気体、特に不活性ガス、例えば窒素で希釈された空気である。所望ならば、再生プロセスに有害な影響を及ぼさないまたはHSE（健康安全環境）の危険を引き起こさない限り、種々の成分を含み得る他の適する気体も適宜使用され得る。

【0043】

ストリッピングを包含する再生プロセスの時間は、触媒の特性およびそのプロセスが行われる正確な方法に依存するが、一般に、0.25～24時間、好ましく

(15)

は2～16時間である。

【0044】

再生工程の前（しかし、ストリッピングの後）の触媒の炭素含量は一般に、5重量%より上であり、典型的には5～25重量%である。再生工程前の触媒の硫黄含量は一般に、5重量%より上であり、典型的には5～20重量%である。

【0045】

再生後、触媒の炭素含量は一般に、3重量%より下、好ましくは2重量%より下、より好ましくは1重量%より下である。再生後、触媒の硫黄含量は一般に、2重量%より下、好ましくは1重量%より下である。

【0046】

本発明に係る方法によって得られる、再生された、添加剤に基づく触媒は、より高い温度で再生された、添加剤に基づく触媒よりも高い活性を有する。さらに、その活性は、添加剤を決して含まない対応する触媒よりも高い。触媒は、出発時の、添加剤に基づく触媒のために上記した方法と同じ方法で、炭化水素供給原料の水素処理に使用され得る。該使用の前に、出発時の、添加剤に基づく触媒のために上記した方法と同じ方法で、プレ硫化を行ってもよい。

【0047】

【実施例】

実施例1

欧州特許出願0601722の実施例1に従って触媒を製造した。特に、適する量の三酸化モリブデン、炭酸コバルト、リン酸、水およびジエチレングリコールを含む含浸溶液を γ -アルミナ担体に含浸させた。含浸された押出物を、100℃で16時間乾燥した。こうして得られた触媒は、三酸化物として計算して22重量%のモリブデン、酸化物として計算して3重量%のコバルト、および P_2O_5 として計算して4重量%のリン、ならびに水素添加金属1モルにつき0.5モルのジエチレングリコールを含んでいた。触媒を、その活性が許容されないレベルに低下するまで、炭化水素供給原料の水素処理に使用した。何らかの残留供給原料を、トルエンを用いて触媒からストリッピングした。こうして得られた、使用された水素処理触媒を、触媒再生実験の出発物質として使用した。

(16)

本発明に係る触媒AおよびBを、各々340および400℃の温度で空気中で再生することにより得た。比較触媒1は、触媒を空気中で520℃で再生したことを除いて、同様の方法で得られた。

【0048】

2つの供給原料を選択した。すなわち、以下の通りである。

供給原料A：1.2重量%の硫黄および100ppmの窒素を含む、Kuwait直留軽質ガス油(LGO)；その供給原料の密度は0.84(15/4℃)である。

供給原料B：供給原料AにDMD Sが添加されて、総硫黄含量が2.5重量%になったもの。

【0049】

触媒を試験反応器に導入し、ここで、下記に示す条件下で供給原料Bと接触させることによりプレ硫化させた。次いで、その触媒を使用して、下記に示す反応条件下で供給原料Aの水素処理を行った。

【表1】

	プレ硫化	反応条件
温度 (°C)	320	340
H ₂ 圧 (バール)	30	30
LHSV (hr ⁻¹)	4	可変(下記参照)
H ₂ /供給原料比 (N/I)	120	120

【0050】

種々の触媒を、3種類の空間速度、すなわち2.0h⁻¹、1.0h⁻¹、および0.6h⁻¹で試験した。排出物に存在する硫黄の量を、3つの条件下で各触媒に関して決定した。結果を下記表に示す。

【0051】

【表2】

(17)

	触媒 A	触媒 B	比較触媒 1
2.0 h ⁻¹ の LHSV で の p p m S	459	478	520
1.0 h ⁻¹ の LHSV で の p p m S	150	150	170
0.6 h ⁻¹ の LHSV で の p p m S	46	45	52

上記表から、520℃で再生された比較触媒1は、各々340℃および400℃で再生された本発明に係る触媒AおよびBよりも硫黄除去効率が小さいことが分かる。

【0052】

実施例 2

下記触媒が選択された。

出発触媒 I は、上記実施例 1 に記載されたように製造された出発触媒である。

比較出発触媒 II は、含浸溶液がジエチレングリコールを含まないこと、および触媒が乾燥後に400℃の温度で焼成されたことを除いて、出発触媒 I と同様の方法で製造された。

本発明に係る触媒 C は、使用された出発触媒 I を450℃で空気中で再生することにより得られた。

各触媒を試験反応器に導入し、ここで、実施例 1 に示す条件下で実施例 1 で規定した供給原料 B と接触させることにより、プレ硫化した。次いで、触媒を使用して、下記表に示す反応条件下で供給原料 A の水素処理を行った。

【0053】

【表 3】

	反応条件
温度 (°C)	340
H ₂ 圧力 (bar)	30
LHSV (hr ⁻¹)	可変 (下記参照)
H ₂ /供給原料比 (N ₂ /I)	120

(18)

種々の触媒を、3種類の空間速度、すなわち 4.0 h^{-1} 、 2.0 h^{-1} 、および 1.0 h^{-1} で試験した。

【0054】

種々の触媒の相対的体積活性を以下のように決定した。各触媒に関して、反応定数 k_n を下記式から計算した。

【式1】

$$k_n = \text{LHSV} * 1/(n-1) * (1/S^{n-1} - 1/S_0^{n-1})$$

ここで、Sは生成物中の硫黄の割合(%)を表し、 S_0 は供給原料中の硫黄の割合(%)を表し、nは水素脱硫反応の反応次数を表す。本実験では、nは1.75の値を有する。比較出発触媒IIの初期活性を100に設定し、他の触媒の反応定数を再計算して相対重量活性を得た。

【0055】

【表4】

	比較出発触媒II	出発触媒I	触媒C
4.0 h ⁻¹ のLHSVでのRWA	100	123	110
2.0 h ⁻¹ のLHSVでのRWA	100	130	125
1.0 h ⁻¹ のLHSVでのRWA	100	150	150

上記結果は、再生された触媒Cの活性は、いくつかの条件下では出発触媒Iよりも低い、比較出発触媒IIよりもなお高いことを示す。

(19)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern at Application No
PCT/EP 00/06049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J38/12 C10G45/08 B01J38/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01J C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 699 430 A (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS) 24 June 1994 (1994-06-24) the whole document	1-7
A	WO 96 41848 A (SUMITOMO METAL MINING CO ;URAGAMI YUJI (JP); YAMAGUCHI EIJI (JP);) 27 December 1996 (1996-12-27) cited in the application claims 1-11	6,7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 October 2000		Date of mailing of the international search report 03/11/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Zuurdeeg, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

(20)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 00/06049

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2699430	A	24-06-1994	NONE	
WO 9641848	A	27-12-1996	JP 8332385 A	17-12-1996
			AU 707614 B	15-07-1999
			AU 5842896 A	09-01-1997
			CA 2224087 A	27-12-1996
			EP 0870003 A	14-10-1998

(21)

フロントページの続き

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CA, CN, JP, KR, RU, SG

(72) 発明者 ホウテルト, フランシスカス, ウィルヘルムス

オランダ国, 1121 シーブイ ランズメーア, ドクター マルチン ルーテル キングストラート 80

(72) 発明者 ヤンセン, マルセル, アドリアーン
オランダ国, 2133 エイチエス フーフドルプ, ムスホルム 22

(72) 発明者 加茂 哲郎
愛媛県新居浜市磯浦町17-4

(72) 発明者 プランテンガ, フランス, ロデウィク
オランダ国, 3818 エルイー アメルスフェルト, スタチオンスプレイン 4

Fターム(参考) 4G069 AA03 BA01B BC59B BC67B
BD07B CC02 FA02 FB13
GA06
4H029 CA00 DA00

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成19年8月16日(2007.8.16)

【公表番号】特表2003-503193(P2003-503193A)

【公表日】平成15年1月28日(2003.1.28)

【出願番号】特願2001-507575(P2001-507575)

【国際特許分類】

B 0 1 J 38/00 (2006.01)

B 0 1 J 27/199 (2006.01)

B 0 1 J 27/28 (2006.01)

B 0 1 J 38/12 (2006.01)

C 1 0 G 45/04 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 38/00 Z

B 0 1 J 27/199 Z

B 0 1 J 27/28 M

B 0 1 J 38/12 C

C 1 0 G 45/04 B

【手続補正書】

【提出日】平成19年6月26日(2007.6.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 500℃の上限触媒温度で触媒を酸素含有ガスと接触させる工程を含む、使用された、添加剤に基づく触媒を再生する方法。

【請求項2】 再生工程中の上限触媒温度が300～500℃である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 再生前に、触媒が、100～370℃の温度の気体流によるストリッピングに付される、請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 再生工程が、2工程、すなわち、第一の低温工程および第二の高温工程で行われる、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 第一工程が100～370℃の温度で行われ、第二工程が300～500℃の温度で行われる、請求項4記載の方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項記載の方法によって得られ得る、再生された、添加剤に基づく水素処理触媒であって、添加剤を含まなかった対応する触媒と比較して高められた活性を有する水素処理触媒。

【請求項7】 高められた温度および圧力で供給原料を請求項6記載の触媒と接触させる、炭化水素供給原料の水素処理法。